

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-179062

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. B01D 71/34

(21)Application number : 11-370238 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.12.1999 (72)Inventor : HOJUYAMA IZUMI

(54) MICROPOROUS FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a microporous film which contains polyvinylidene fluoride and has a high piercing strength.

SOLUTION: The microporous film comprises polyvinylidene fluoride, in which the porosity is 30-90% and the piercing strength per 100 μ m of the thickness is 4.0 N, and its preparing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-179062
(P2001-179062A)

(43)公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

(51)Int.Cl.⁷
B 0 1 D 71/34

識別記号

F I
B 0 1 D 71/34

テームト*(参考)
4 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-370238

(22)出願日 平成11年12月27日(1999. 12. 27)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 宝珠山 和泉

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA02 MA03 MA24 MA31 MB03
MB16 MC29 NA40 NA42 NA54
NA63 NA66 PB12 PB14 PB55
PC41

(54)【発明の名称】 微多孔膜

(57)【要約】

【課題】 ポリフッ化ビニリデン樹脂を含み、高い突き
刺し強度を有する微多孔膜を提供すること。

【解決手段】 ポリフッ化ビニリデン樹脂を含み、気孔
率が30～90%、膜厚100μm当たりの突き刺し強
度が4.0N以上である微多孔膜及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフッ化ビニリデン樹脂を含み、気孔率が30～90%、膜厚100 μ m当たりの突き刺し強度が4.0N以上である微多孔膜。

【請求項2】 膜厚100 μ m当たりの突き刺しエネルギーが2.0mJ以上であることを特徴とする請求項1に記載の微多孔膜。

【請求項3】 ポリフッ化ビニリデン樹脂及び可塑剤を含み、且つ熱誘起型固液相分離点を有する組成物を加熱して均一溶解し、50℃/分以上の冷却速度で冷却固化し、該可塑剤の実質的部分を除去する前、又は後に、少なくとも1軸方向に少なくとも1回の延伸を施すことを含む微多孔膜の製造方法において、下記式(1)で定義する相分離点降下定数が0～40℃である組成物を使用することを特徴とする微多孔膜の製造方法。

$$\alpha = 100 \times (T_c^0 - T_c) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 α は相分離点降下定数(℃)、 T_c^0 はポリフッ化ビニリデン樹脂の結晶化点(℃)、 T_c は組成物の熱誘起型固液相分離点(℃)、 C は組成物中のポリフッ化ビニリデン樹脂の濃度(重量%)を表す。)

【請求項4】 加熱処理を施すことを含む請求項3に記載の微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ウィルスや細菌等の除去、濃縮、または培地等に利用できる医用分離膜、薬液や処理水等から微粒子を除去する産業プロセス用フィルター、油水分離や液ガス分離用の分離膜、上下水の浄化を目的とする分離膜、リチウムイオン電池等のセパレーター、及びポリマー電池用の固体電解質支持体等の広範囲な用途に利用できる微多孔膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、微多孔膜はリチウムイオン2次電池用セパレーターとしての需要が伸びている。このリチウムイオン2次電池には、電解液や正負極活物質等の薬剤が使用されているため、従来はセパレーターの材質としては耐薬品性を考慮し、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマーが使用されてきた。ポリオレフィン系セパレーターは高強度という利点を有する反面、その耐薬品性故に電解液との親和性に乏しい。

【0003】しかし、近年では電解液との高い親和性を有するポリフッ化ビニリデン樹脂やポリアクリロニトリル樹脂を材質とする試みが見られるようになった。ポリフッ化ビニリデン樹脂等の樹脂をセパレーターの材質として使用すると、その高い親和性故に、極めて高いイオン伝導性を期待でき、注目を浴びている。しかし、従来のポリフッ化ビニリデン製の微多孔膜は強度が低かったため、電極と重ね合わせて電池を作製する際に、電極表面の突起物等により損傷を受け、内部短絡等のトラブル

を起こすことが課題となっていた。したがって、ポリフッ化ビニリデン樹脂本来の高いイオン伝導性という利点を活かさないのが現状であり、ポリオレフィン系セパレーター並みの高強度微多孔膜の開発が切望されている。

【0004】ポリフッ化ビニリデン樹脂製微多孔膜のその他の用途としては、血漿分画製剤やバイオ医薬品等の製剤から細菌やウィルス等の病原体を除去する分離膜、薬液や処理水等から微粒子や固形不純物を除去する産業プロセスフィルター、油水分離や液ガス分離に用いる分離膜、上下水の浄化を目的とする分離膜等のように、何れも高い過圧に耐えうる高強度微多孔膜を必要とする用途へ適用できる。ポリフッ化ビニリデン製微多孔膜の一般的製造方法としては、いわゆる湿式法と呼ばれる非溶媒誘起型相分離による技術が従来より多数開示されており、例えば特開昭58-91732号公報並びに特開昭59-16503号公報が挙げられる。しかし、非溶媒誘起型相分離により形成された微多孔膜は強度が極めて低いため電池用セパレーターには適さない。

【0005】特開昭54-62273号公報や特開昭52-40582号公報には、いわゆるラメラ延伸開孔法によるポリフッ化ビニリデン樹脂製微多孔膜の製造方法が開示されている。該公報によれば、ポリフッ化ビニリデン樹脂製の非多孔質中空糸又はフィルムに延伸歪みを与えることにより該樹脂の結晶部と非晶部に界面破壊を生じせしめて多孔化する技術が開示されているが、多孔化の度合いが不完全なため透過性能が不十分である。該公報により製造された微多孔膜の気孔率は30%に満たないものであった。

【0006】特開平8-323910号公報には、例えば、ポリフッ化ビニリデン樹脂製の微多孔膜をポリメチルペンテン樹脂製の微多孔膜で補強することにより、微多孔膜の強度を改善する手段が開示されている。しかし、該公報において開示された微多孔膜の膜厚100 μ m当たりの突き刺しエネルギーは1.9mJと概算され、ポリメチルペンテン樹脂製の微多孔膜で積層補強されているものの、十分な強度を有していない。該突き刺しエネルギーに関しては、本発明の実施例において後述する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリフッ化ビニリデン樹脂を含み、高い突き刺し強度を有する微多孔膜を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、突き刺し強度に代表される膜強度が極めて優れた微多孔膜を得ることに成功し、本発明をなすに至った。すなわち、本発明は、(a) ポリフッ化ビニリデン樹脂を含み、気孔率が30～90%、膜厚100 μ m当たりの突き刺し強度が4.0N以上である微多孔膜、(b) 膜厚100 μ m

当たりの突き刺しエネルギーが2.0mJ以上であることを特徴とする上記(a)記載の微多孔膜、(c) ポリフッ化ビニリデン樹脂及び可塑剤を含み、且つ熱誘起型固液相分離点を有する組成物を加熱して均一溶解し、50℃/分以上の冷却速度で冷却固化し、該可塑剤の実質的部分を除去する前、又は後に、少なくとも1軸方向に少なくとも1回の延伸を施すことを含む微多孔膜の製造方法において、下記式(1)で定義する相分離点降下定数が0~40℃である組成物を使用することを特徴とする微多孔膜の製造方法、

$$\alpha = 100 \times (T_c^0 - T_c) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 α は相分離点降下定数(℃)、 T_c^0 はポリフッ化ビニリデン樹脂の結晶化点(℃)、 T_c は組成物の熱誘起型固液相分離点(℃)、 C は組成物中のポリフッ化ビニリデン樹脂の濃度(重量%)を表す。)

(d) 加熱処理を施すことを含む上記(c)記載の微多孔膜の製造方法、である。

【0009】本発明の微多孔膜の膜厚は、好ましくは1 μ m~10mm、さらに好ましくは5 μ m~5mm、そして最も好ましくは10 μ m~1mmである。膜厚が1 μ m未満であると微多孔膜の強度が不十分となり、10mmを越えると透過性能が不十分となるので好ましくない。本発明の微多孔膜の気孔率は、30~90%であることが必須であり、好ましくは35~85%、そして最も好ましくは40~80%である。気孔率が30%未満であると透過性能が不十分となり、90%を越えると微多孔膜の強度が不十分となるため望ましくない。

【0010】本発明の微多孔膜の透気度は、好ましくは10~10000秒であり、さらに好ましくは20~5000秒、そして最も好ましくは50~2000秒である。該透気度は膜厚100 μ mに規格化した数値である。透気度が10秒未満であると微多孔膜の強度が損なわれ、10000秒を越えると透過性能が損なわれるため好ましくない。本発明の微多孔膜の突き刺し強度は4.0N以上であることが必須であり、好ましくは4.5N以上、さらに好ましくは5.0N以上である。該突き刺し強度は、突き刺し試験における破壊点で観測される最大荷重を膜厚100 μ mに規格化した数値である。突き刺し強度が4.0N未満であると、例えば微多孔膜を電池用セパレーターとして使用する場合に、電極活物質が突き刺さり内部短絡等の電池トラブルを起こしかねない。一方、突き刺し強度はそれ自体が高すぎることににより特に支障はないが、たとえば10.0Nを越えるような微多孔膜は実質的に製造しがたい。

【0011】本発明の微多孔膜の突き刺しエネルギーは、好ましくは2.0mJ以上であり、さらに好ましくは2.5mJ以上、そして最も好ましくは3.0mJ以上である。該突き刺しエネルギーは、膜厚100 μ mに規格化した数値である。突き刺しエネルギーが2.0mJ未満であると、強度が不十分となり好ましくない。ま

た、突き刺し試験におけるエネルギーはそれ自体が高すぎることににより特に支障はないが、例えば100mJを越えるような微多孔膜は実質的に製造しがたい。

【0012】本発明の微多孔膜の製造方法としては、ポリフッ化ビニリデン樹脂及び可塑剤を含み、且つ熱誘起型固液相分離点を有する組成物を加熱して均一溶解し、冷却固化し、該可塑剤の実質的部分を除去する前、又は後に、少なくとも1軸方向に少なくとも1回の延伸を施すことにより行う。また、該製造方法において、加熱処理を施すことを含むと寸法安定性に優れた微多孔膜を得ることができるので好ましい。

【0013】本発明において使用するポリフッ化ビニリデン樹脂とは、基本骨格がフッ化ビニリデン単位を含むフッ素系重合体を指すものであり、一般にはPVDFの略称で呼ばれる樹脂である。このようなポリフッ化ビニリデン樹脂としては、フッ化ビニリデン(VDF)のホモ重合体や、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ペンタフルオロプロピレン(PFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、及びパーフルオロメチルビニルエーテル(PFME)のモノマー群から選んだ1種または2種のモノマーとフッ化ビニリデン(VDF)との共重合体を使用することができる。また、該ホモ重合体及び該共重合体を混合して使用することもできる。本発明においては、ホモ重合体を30~100重量%含むポリフッ化ビニリデン樹脂を使用すると微多孔膜の結晶性が向上し高強度となるため好ましく、ホモ重合体のみを使用するとさらに好ましい。

【0014】本発明において使用するポリフッ化ビニリデン樹脂の平均分子量は、5万~500万が好ましく、さらに好ましくは10万~200万、そして最も好ましくは15万~100万である。該平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定等により得られる重量平均分子量を指すものであるが、一般に平均分子量が100万を越えるような樹脂については、正確なGPC測定が困難であるので、その代用として粘度法による粘度平均分子量をあてることができる。平均分子量が5万より小さいと、溶融成形の際のメルトテンションが無くなり成形性が悪くなったり、強度が低くなったりするので好ましくない。平均分子量が500万を越えると、均一に溶融混練し難くなる傾向があるので使用しない方が好ましい。

【0015】本発明においては、本発明の微多孔膜の効用を阻害しない範囲で、更に熱可塑性樹脂を混合しても差し支えない。ポリフッ化ビニリデン樹脂と熱可塑性樹脂の混合比率は、好ましくはポリフッ化ビニリデン樹脂50~100重量%及び熱可塑性樹脂50~0%であり、さらに好ましくはポリフッ化ビニリデン樹脂80~100重量%及び熱可塑性樹脂20~0%であり、そして最も好ましくはポリフッ化ビニリデン樹脂のみからな

る場合である。

【0016】熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ4-メチル1-ベンテン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチレン/テトラフルオロエチレン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、及びポリアセタール樹脂等が使用できる。

【0017】本発明において使用する可塑剤は、ポリフッ化ビニリデン樹脂と混合した際に樹脂の結晶融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒を用いる。可塑剤の形態は、概ね常温20℃において、液体であっても固体であっても差し支えない。また、樹脂との均一溶液を冷却した際に、熱誘起型固液相分離点を持つようないわゆる固液相分離系の可塑剤を用いることが必須である。また、本発明において使用する可塑剤としては、下記式(1)で定義する相分離点降下定数が0～40℃であることを必須とし、1～35℃であると好ましく、5～30℃であるとさらに好ましい。相分離点降下定数が40℃を越えると、突き刺し強度に代表される微多孔膜の強度が低下したり、又は延伸さえ不可能となってしまうため望ましくない。

$$\alpha = 100 \times (T_c^0 - T_c) \div (100 - C) \quad (1)$$

(式中、 α は相分離点降下定数(℃)、 T_c^0 はポリフッ化ビニリデン樹脂の結晶化点(℃)、 T_c は組成物の熱誘起型固液相分離点(℃)、 C は組成物中のポリフッ化ビニリデン樹脂の濃度(重量%)を表す。)

熱誘起型固液相分離点を測定する方法は、予め所定の濃度で溶融混練した樹脂と可塑剤とからなる混合物を試料として用い、熱分析(DSC)により該樹脂の発熱ピーク温度を測定することにより求めることができる。また、該樹脂の結晶化点を測定する方法は、予め該樹脂を溶融混練したものを試料として用い、同様に熱分析により求めることができる。

【0018】このような可塑剤としては、例えば、フタル酸ジシクロヘキシルまたはフタル酸ジアミルが好ましい。また、2種以上の可塑剤を混合して使用することも可能であり、以下に列挙する第一群より選択した1種以上の可塑剤と、第二群より選択した1種以上の可塑剤を混合して使用することができる。第一群は、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジアミル、フタル酸ジシクロヘキシル、トリメリット酸トリメチル、トリメリット酸トリブ

ロピル、トリメリット酸トリブチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジブチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、コハク酸ジイソプロピル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジアミル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジイソプロピル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリアミル、トリアセチン、トリアプロピオン、トリブチリン、トリカプロイン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、アセトフェノン、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジプロピオネートである。

【0019】第二群は、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジn-ノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル、セバシン酸ジn-オクチル、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル、リン酸トリ2-エチルヘキシルである。

【0020】本発明において使用するポリフッ化ビニリデン樹脂含有熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物は、該樹脂10～90重量%及び該可塑剤90～10重量%を使用することが好ましく、さらに好ましくは該樹脂15～80重量%及び該可塑剤85～20重量%、そして最も好ましくは該樹脂20～60重量%及び該可塑剤80～40重量%である。該樹脂の濃度が10重量%未満であると突き刺し強度に代表される膜強度が低下し、90重量%を越えると多孔構造の微多孔膜を得難くなる傾向にあり透過性能に劣るものとなるため好ましくない。

【0021】本発明において、ポリフッ化ビニリデン樹脂含有熱可塑性樹脂と可塑剤を含む組成物を均一溶解させる第一の方法は、該樹脂を押出機等の連続式樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱溶融させながら任意の比率で可塑剤を導入してスクリュウ混練することにより、均一溶液を得る方法である。投入する樹脂の形態は、粉末状、顆粒状、ペレット状の何れでも良い。また、このような方法によって均一溶解させる場合は、可塑剤の形態は常温液体であることが好ましい。押出機としては、単軸スクリュウ式押出機、二軸異方向スクリュウ式押出機、二軸同方向スクリュウ式押出機等が使用できる。

【0022】樹脂と可塑剤を含む組成物を均一溶解させる第二の方法は、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を用

いて、樹脂と可塑剤を予め混合して分散させ、得られた組成物を押出機等の連続式樹脂混練装置に投入して混練することにより、均一溶液を得る方法である。投入する組成物の形態については、可塑剤が常温液体である場合はスラリー状とし、可塑剤が常温固体である場合は粉末状や顆粒状等とすれば良い。

【0023】樹脂と可塑剤を含む組成物を均一溶解させる第三の方法は、ブラベンダーやミル等の簡易型樹脂混練装置を用いる方法や、その他のバッチ式混練容器内で熔融混練する方法である。該方法によれば、バッチ式の工程となるため生産性は良好とは言えないが、簡易でかつ柔軟性が高いという利点がある。本発明において、冷却固化させて成形する第一の方法は、樹脂と可塑剤を含む均一溶液をＴダイ等を介して平膜状に押し出し、熱伝導体に接触させて熱誘起型固液相分離点より十分に低い温度まで冷却することにより行う。熱伝導体としては、金属、水、空気、あるいは可塑剤自身が使用できるが、特に金属製のロールに接触させて冷却する方法が加工性が高く好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込む等してカレンダー成形または熱間圧延を施すと、更に熱伝導の効率が上がり、平膜の表面平滑性も向上するため好ましい。

【0024】冷却固化させて成形する第二の方法は、樹脂と可塑剤の均一溶液を平膜状に成形したものを冷媒浴中に投入するか、または冷却プレス機等で圧縮することにより冷却する方法である。本発明において、冷却固化させる際の冷却速度は $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが必須であり、好ましくは $100\sim 1\times 10^5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、さらに好ましくは $200\sim 2\times 10^4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。冷却速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 未満であると、強度が低下してしまうため望ましくない。

【0025】本発明においては、可塑剤を除去するために抽出溶剤を使用する。抽出溶剤は樹脂に対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点が微多孔膜の融点より低いことが好ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンや2-ブタノン等のケトン類、あるいは水が挙げられる。

【0026】本発明において、可塑剤を除去する第一の方法は、抽出溶剤が入った容器中に所定の大きさに切り取った微多孔膜を浸漬し十分に洗浄した後に、付着した溶剤を風乾させるかまたは熱風によって乾燥させることにより行う。この際、浸漬の操作や洗浄の操作を多数回繰り返して行くと微多孔膜中に残留する可塑剤が減少するので好ましい。また、浸漬、洗浄、乾燥の一連の操作中に微多孔膜の収縮を抑えるために、微多孔膜の端部を拘束することが好ましい。

【0027】可塑剤を除去する第二の方法は、抽出溶剤で満たされた槽の中に連続的に微多孔膜を送り込み、可塑剤を除去するのに十分な時間をかけて槽中に浸漬し、しかる後に付着した溶剤を乾燥させることにより行う。この際、槽内部を多段分割することにより濃度差がついた各槽に順次微多孔膜を送り込む多段法や、微多孔膜の走行方向に対し逆方向から抽出溶剤を供給して濃度勾配をつけるための向流法のような公知の手段を適用すると、抽出効率が高められ好ましい。第一、第二の方法においては、何れも可塑剤を微多孔膜から実質的に除去することが重要である。また、抽出溶剤の温度を、溶剤の沸点未満の範囲内で加温すると、可塑剤と溶剤との拡散を促進することができるので抽出効率を高められ更に好ましい。

【0028】本発明の微多孔膜の製造方法においては、可塑剤の実質的部分を抽出することにより除去する工程の前又は後に、少なくとも1軸方向に少なくとも1回の延伸を施すことを必須とする。少なくとも1軸方向とは、機械方向1軸延伸、幅方向1軸延伸、同時2軸延伸、又は逐次2軸延伸を指すものである。また、少なくとも1回とは、1段延伸、多段延伸、多数回延伸のことを指す。尚、本発明では、抽出工程の前に行う延伸を抽出前延伸、抽出工程の後に行う延伸を抽出後延伸と呼ぶ。

【0029】本発明における抽出前延伸は、可塑剤が微多孔膜の微孔内部、結晶間隙、及び非晶部に高次分散された状態で延伸するので、可塑化効果により延伸性が良くなるとともに、微多孔膜の気孔率の増大を抑制する効果があり、高倍率延伸が実現できるため高強度化が可能である。さらに高強度を実現するためには2軸延伸が好ましく、特に同時2軸延伸が工程の簡略化ができるので最も好ましい。延伸温度は、樹脂の結晶融点 T_m^0 に対し、好ましくは $(T_m^0-100)\sim (T_m^0)^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $(T_m^0-50)\sim (T_m^0-5)^{\circ}\text{C}$ 、そして最も好ましくは $(T_m^0-30)\sim (T_m^0-10)^{\circ}\text{C}$ で行う。延伸温度が $(T_m^0-100)^{\circ}\text{C}$ 未満であると延伸性が悪くなり、また延伸後の歪み成分が残り、寸法安定性が低下するので好ましくない。延伸温度が $(T_m^0)^{\circ}\text{C}$ を超えると、微多孔膜が融解し透過性能を損なうので好ましくない。延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、1軸方向の倍率で好ましくは1.5～20倍、さらに好ましくは2～10倍、また、2軸方向の面積倍率で好ましくは2～400倍、さらに好ましくは4～100倍である。

【0030】本発明における抽出後延伸は、可塑剤を微多孔膜から実質的に除去した状態で延伸するので、延伸に伴って微多孔膜の気孔率や孔径を増大させて透過性能を高める効果がある。さらにこれに加えて高強度を実現するためには2軸延伸が好ましく、特に同時2軸延伸が工程の簡略化ができるので最も好ましい。延伸温度は、樹脂の結晶融点 T_m^0 に対し、好ましくは $(T_m^0-10$

0) ~ (T_m^0) °C、更に好ましくは ($T_m^0 - 50$) ~ ($T_m^0 - 5$) °C、そして最も好ましくは ($T_m^0 - 30$) ~ ($T_m^0 - 10$) °Cで行う。延伸温度が ($T_m^0 - 10$) °C未満であると延伸性が悪くなり、また延伸後の歪み成分が残り、寸法安定性が低下するので好ましくない。延伸温度が (T_m^0) °Cを越えると、微多孔膜が融解し透過性能を損なうので好ましくない。延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、1軸方向の倍率で好ましくは1.5~20倍、さらに好ましく2~10倍、また、2軸方向の面積倍率で好ましくは2~400倍、さらに好ましくは4~100倍である。

【0031】本発明においては、加熱処理を施すことが好ましく、これにより可塑剤を除去した際の微多孔膜の寸法安定性の向上、強度の向上、及び耐熱性の向上といった効果が得られる。抽出前延伸の場合には、延伸後及び/または抽出後に加熱処理を施すことが好ましく、抽出後延伸の場合には、抽出前及び/または延伸後に加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理の方法としては、熱風中に微多孔膜を配して行う方法、熱媒中に微多孔膜を浸漬して行う方法、または加熱温調した金属製のロール等に微多孔膜を接触させて行う方法がある。

【0032】本発明において、加熱処理の温度は、樹脂の結晶融点 T_m^0 に対し、($T_m^0 - 100$) ~ (T_m^0) °Cが好ましく、さらに好ましくは ($T_m^0 - 50$) ~ ($T_m^0 - 5$) °C、そして最も好ましくは ($T_m^0 - 30$) ~ ($T_m^0 - 10$) °Cである。加熱処理の温度が ($T_m^0 - 10$) °C未満であると加熱処理の効果が得られず、一方 (T_m^0) °Cを越えると微多孔膜の細孔が閉塞して透過性が失われるため、いずれも好ましくない。

【0033】本発明においては、本発明の利点を害さない範囲内で、さらに付加的处理を施してもよい。付加的处理としては、例えば、電離性放射線等による架橋処理、化学的表面修飾による官能基導入などが挙げられる。本発明において使用する組成物には、さらに目的に応じて、酸化防止剤、結晶核剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を混合しても差し支えない。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(株)尾崎製作所製 ピーコックNO. 25)を使用して測定した。

(2) 気孔率

微多孔膜の体積(cm^3)と重量(g)を測定し、得られた結果から次式を用いて、気孔率(%)を計算した。
気孔率 = $100 \times (1 - \text{重量} \div (\text{樹脂の密度} \times \text{体積}))$

(3) 突き刺し強度

カトーテック社製圧縮試験機KES-G5を用いて、針

先端の曲率半径0.5mm、突き刺し速度2mm/秒、測定温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ の試験条件で突き刺し試験を行い、荷重と深さの相関曲線を観測した。該相関曲線における破壊点での最大荷重(N)及び膜厚(μm)より、次式の通りに膜厚100 μm に規格化して突き刺し強度(N)とした。

突き刺し強度 = $100 \times \text{最大荷重} \div \text{膜厚}$

(4) 突き刺しエネルギー

前記突き刺し試験において観測された荷重(N)と深さ(mm)の相関曲線において、試験開始点から破壊点までの領域を積分し、エネルギー(mJ)として定義した。

【0035】(5) 透気度

JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計を用いて測定した。試料面積6.45 cm^2 の微多孔膜を、100 cm^3 の空気が透過するのに要する透気時間(秒)を求め、膜厚100 μm に規格化して透気度(秒)とした。

(6) 冷却速度

冷却固化の際に水のような冷媒浴中で固化させる場合の冷却速度は、赤外線温度計を用い、次のようにして求めた。無色透明な溶融状態の組成物を冷風をあてて冷却し、組成物が結晶化を伴って固化して白色に変化する温度を赤外線温度計を用いて測定し、固化温度($^\circ\text{C}$)を決定した。次に、該組成物を冷媒浴中に引き込んで冷却固化させる際に、冷媒浴に接触する直前の組成物の温度を赤外線温度計を用いて測定し、初期温度($^\circ\text{C}$)とした。さらに、該組成物を冷媒浴に接触させた瞬間から、該組成物が固化して白色に変化するまでの固化時間(秒)を計測して、次式の通りに冷却速度($^\circ\text{C}/\text{分}$)を算出した。冷却速度 = $60 \times (\text{初期温度} - \text{固化温度}) \div \text{固化時間}$ また、冷却固化の際に、冷却プレス機のような金型を利用する場合には、熱電対センサーを溶融状態の組成物の中に差し込んで、温度と時間を計測することで冷却速度を求めることができる。

【0036】(7) 相分離機構の同定

(株)東洋精機製作所製ラボプラストミル(型式30C150)に2軸スクリー(型式R100H)を装着したものを混練装置として使用した。ポリフッ化ビニリデン樹脂、可塑剤等を所定の比率で混合した組成物をラボプラストミルに投入し、スクリー回転数50rpmとして、所定の温度で溶融混練した。この際の混練時間は自由に選択できるが、混練トルクが安定するまでに必要とする時間や、樹脂の分解劣化の防止を考慮すると、5~10分が好ましい。次にスクリー回転数を10rpmに設定し、スクリー混練を継続したままヒーターを切断して混練物を空冷することにより、混練温度($^\circ\text{C}$)と混練トルク(J)との相関を測定し特性図を得た。特性図において、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を固液相分離に伴う変曲点とみなすことができる。概

ね、ポリフッ化ビニリデン樹脂と可塑剤からなる混合物は、後述する参考例1および図1に記載の通り、約100℃～約170℃の範囲に前記固液相分離に伴う変曲点が存在する。ただし、特性図において、前記固液相分離に伴う変曲点より高い温度範囲において、冷却に伴って混練トルクが急降下する温度を有する場合があり、このような場合は液液相分離系と同等することができる。したがって、冷却に伴って混練トルクが急上昇する温度を有し、かつ、混練トルクが急上昇する温度より高い温度範囲に、混練トルクが急降下する温度を有さない相分離系を熱誘起型固液相分離と定義した。

【0037】(8) 熱誘起型固液相分離点 T_c^0 、結晶化点 T_c^0 、及び結晶融点 T_m^0

ポリフッ化ビニリデン樹脂、可塑剤等を所定の比率で混合した組成物をラボプラストミルに投入し、スクリュウ回転数50rpmとして、所定の温度で熔融混練して混合物を調製して測定用試料とした。パーキンエルマー社製熱分析装置(DSC-Pyris1)を用い、試料重量5～10mg、冷却速度10℃/分、および20～300℃の範囲より任意に選択できる走査温度の条件下で、冷却過程における発熱ピーク温度を観測し、これを熱誘起型固液相分離点 T_c^0 (℃)と定義した。ポリフッ化ビニリデン樹脂の結晶化点 T_c^0 (℃)についても熱誘起型相分離点の測定と同様にして測定した。ポリフッ化ビニリデン樹脂の結晶融点 T_m^0 (℃)については、昇温速度及び冷却速度を10℃/分とし、2サイクル目の昇温過程における吸熱ピークを観測し、これを結晶融点 T_m^0 と定義した。

【0038】〔参考例1〕ポリフッ化ビニリデン樹脂(ホモ重合体、重量平均分子量25万、密度1.78g/cm³、 $T_m^0=173^\circ\text{C}$ 、 $T_c^0=148^\circ\text{C}$)40重量%、及びフタル酸ジシクロヘキシル60重量%を混合し、ラボプラストミルに投入した。混練温度240℃、スクリュウ回転数50rpmで5分間の熔融混練を行い、樹脂温度並びに混練トルクが安定するのを待った。次にスクリュウ回転数を10rpmに設定し、スクリュウ混練を継続したままヒーターを切断して、開始温度240℃から混練物を空冷することにより、温度低下に伴う混練トルクの変化を観察し、相分離機構の評価を行った。図1に記載の特性図より、該混合物の相分離機構は熱誘起型固液相分離であると判明した。

【0039】

【実施例1】ポリフッ化ビニリデン樹脂(ホモ重合体、重量平均分子量25万、密度1.78g/cm³、 $T_m^0=173^\circ\text{C}$ 、 $T_c^0=148^\circ\text{C}$)40重量%、フタル酸ジシクロヘキシル60重量%からなる組成物をラボプラストミルを用い、混練温度200℃、スクリュウ回転数50rpmで10分間混練して混合物を得た。尚、該混合物の熱誘起型固液相分離点は136℃であり、これより相分離点降下定数は20.0℃と算出された。得られた

混合物を200℃の加熱プレス機で平膜状に成形した後、これを20℃の水中に投入して冷却速度約10000℃/分で冷却固化させた。その後、ヘキサンを使用してフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去した後、試験2軸延伸機を用いて、延伸温度150℃、延伸倍率4×4倍の同時2軸延伸を施し、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性は、膜厚が82μm、気孔率が75%、透気度が70秒、突き刺し強度が5.3N、及び突き刺しエネルギーが5.3mJであり高強度であった。

【0040】

【実施例2】ポリフッ化ビニリデン樹脂(ホモ重合体、重量平均分子量25万、密度1.78g/cm³、 $T_m^0=173^\circ\text{C}$ 、 $T_c^0=148^\circ\text{C}$)40重量%、フタル酸ジシクロヘキシル60重量%からなる組成物をラボプラストミルを用い、混練温度200℃、スクリュウ回転数50rpmで10分間混練して混合物を得た。尚、該混合物の熱誘起型固液相分離点は136℃であり、これより相分離点降下定数は20.0℃と算出された。得られた混合物を200℃の加熱プレス機で平膜状に成形した後、これを20℃の水中に投入して冷却速度約10000℃/分で冷却固化させた。その後、試験2軸延伸機を用いて、延伸温度150℃、延伸倍率4×4倍の同時2軸延伸を施し、続いてヘキサンを使用してフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去した後、微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性は、膜厚が40μm、気孔率が51%、透気度が1900秒、突き刺し強度が7.5N、及び突き刺しエネルギーが7.1mJであり高強度であった。

【0041】

【比較例1】ポリフッ化ビニリデン樹脂(ホモ重合体、重量平均分子量25万、密度1.78g/cm³、 $T_m^0=173^\circ\text{C}$ 、 $T_c^0=148^\circ\text{C}$)40重量%、フタル酸ジシクロヘキシル60重量%からなる組成物をラボプラストミルを用い、混練温度200℃、スクリュウ回転数50rpmで10分間混練して混合物を得た。得られた混合物を200℃の加熱プレス機で平膜状に成形した後、これを20℃の水中に投入して冷却速度約10000℃/分で冷却固化させた。その後、ヘキサンを使用してフタル酸ジシクロヘキシルを抽出除去し、付着したヘキサンを乾燥除去して微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、その膜厚が600μm、気孔率が60%であった。しかし、膜強度の代表物性として突き刺し強度を測定したところ2.7Nであり、不十分であった。

【0042】

【比較例2】ポリフッ化ビニリデン樹脂(ホモ重合体、重量平均分子量17万、密度1.78g/cm³、 $T_m^0=173^\circ\text{C}$ 、 $T_c^0=148^\circ\text{C}$)18重量%、ジメチルアセトアミド72重量%、及びポリエチレングリコール(重量平均分子量2万)10重量%からなる組成物を用

いて、湿式法により微多孔膜を製造した。前記組成物を55℃で攪拌して溶解し、得られた溶液を50℃でガラス板上にキャストし、直ちに30℃の水中に浸漬して凝固させ、水、エタノールで順次洗浄した後、乾燥して微多孔膜を得た。得られた微多孔膜は、その膜厚が126 μm 、気孔率が68%であった。しかし、突き刺し強度は1.0Nであり、膜強度が極めて低かった。

【0043】

【比較例3】比較例2で得られた微多孔膜について、試験2軸延伸機を用い、延伸温度150℃、延伸倍率4×4倍で同時2軸延伸を試みた。しかし、延伸の際に膜が

破断してしまい、微多孔膜を得ることさえできなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明の微多孔膜によれば、内部短絡等のトラブルの原因となる電極活物質の突き刺しが起こり難い高強度な電池用セパレーターを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の参考例1において示した熱誘起型固液相分離と同定されるポリフッ化ビニリデン樹脂と可塑剤からなる組成物の混練トルク特性図。

【図1】

